

# 高分解能固体NMR法およびガス分析による 石炭低温酸化反応機構の解析

## Analysis of Low Temperature-oxidation Mechanism for Coal by Using High Resolution Solid State NMR and Gas Analysis

畠 友輝\*

Yuki HATA

高橋 貴文

Takafumi TAKAHASHI

櫻木 潔

Kiyoshi SAKURAGI

山口 哲正

Akimasa YAMAGUCHI

齋藤 公児

Koji SAITO

則永 行庸

Koyo NORINAGA

### 抄 錄

低品位の石炭の自発燃焼性は、石炭科学における重要な課題として、これまで広く研究されてきた。しかし、80°C以下の酸化条件下での石炭の酸化に伴う定量的な化学構造変化を議論した研究はほとんどない。本研究では、二種類の低品位石炭XおよびYの酸化炭を、自己発熱により温度が上昇する断熱容器中で酸化調製した。酸化された石炭XとYの<sup>13</sup>C MAS NMRスペクトルからは、石炭Yにおけるカルボキシル基を生成する化学反応が石炭Xよりも活性化されていることが示された。さらに、芳香族炭素の数が少ないほど、炭素ラジカルが不安定化し、活性種を生成しやすくなると考えられ、このような活性炭素ラジカルは、大気中の酸素とも反応すると推測された。

### Abstract

The spontaneous combustion property of low rank coal, an important issue in coal science, has been studied extensively. However, there are few studies discussing the quantitative chemical structural changes of coal during its oxidation under 80°C. In the present study, low rank coals of X and Y were oxidized in an adiabatic vessel where their temperature was increased due to spontaneous heating. Generated gases of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and CO were analyzed by gas chromatography during the oxidation. As a result, coal Y, which was more easily oxidized than coal X, showed a higher generation rate of CO<sub>2</sub> and CO gas than coal X. Some of the H<sub>2</sub>O generated during the oxidation must have remained in coal as adsorbed water since the amount of water in the oxidized coal was higher than that before oxidation. <sup>13</sup>C MAS NMR spectra of coal X and Y indicated that the chemical reaction producing carboxyl acid in coal Y is more activated than that in coal X. Furthermore, the number of aromatic carbons was reduced during the oxidation. This implied that aromatic carbon might contribute to the oxidation reaction. Coal Y before oxidation had a smaller number of aromatic carbons per one cluster than coal X, while the structural parameters of aliphatic carbons in coal X and Y were almost the same. It is considered that the smaller number of aromatic carbons destabilize carbon radicals more to generate “active” species. Such active carbon radicals are suggested to also react with oxygen in the atmosphere.

### 1. 緒 言

石炭は製鉄用原料、電力用燃料等として、世界中で大量に利用されてきた化石資源である。日本はこれら化石資源を輸入に頼っており、資源の長期間に及ぶ海上輸送や工場内での貯蔵・管理が必要である。特に、石炭は空気中の酸素と反応し発熱（自然発熱）することで、発火に至る可能

性があるため、相応の安全管理が必要であることが古くから知られている<sup>1)</sup>。

近年、世界的な原料炭需要の高まりによる価格高騰を背景に、鉄鋼業では埋蔵量の豊富な石炭化度の低い低品位炭の活用が進められてきたが、低品位炭の使用拡大は、自然発火のリスク上昇も意味する。さらに、省CO<sub>2</sub>対策で重要な役割を期待されるバイオマス資源も石炭同様に自然発熱

\* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

特性を示すことが知られている<sup>2)</sup>。従って、当面の低品位炭利用のみならず、将来的な省CO<sub>2</sub>対策にとっても、自然発熱抑制技術は必要不可欠である。

石炭の自然発熱については、既に多くの研究<sup>1,3-20)</sup>が為されている。例えば、宮越ら<sup>6)</sup>は、低品位の石炭ほど発熱量が大きくなる傾向を報告した。さらに、低品位炭の発熱量と比表面積、酸素含有割合、水含有割合との相関を報告したが、実際には酸素含有割合と比表面積、加えて酸素含有割合と水含有割合の間にも相関があるため、いずれも発熱との因果関係を明らかにすることはできない。

一方、自然発熱は本質的には酸化反応であり、石炭中の酸素官能基等の生成と分解等、化学構造変化を伴うものである。従来から反応に着眼した研究は行われてきたものの、100°C以上の高温での酸化反応を対象としており、発熱対策で重要な室温付近から80°Cまでの酸化反応機構に関する研究は少ない。また、これらの酸化反応では、石炭中の水が酸化反応に何らかの形で関与する<sup>13)</sup>と考えられている。ただし、既往の研究<sup>13,14)</sup>からも明らかなように、実際には、石炭が元々保有する水の他に、酸化反応により生成する水が加わり、反応系はより複雑になる。

従って、自然発熱機構解明に向けて、まずは、石炭が元々保持している水分を排除した乾燥炭の酸化反応機構の解明に取組み、その後、元々の水を保有する石炭の酸化反応機構を解明する必要があると考えた。

本研究では、自然発熱性の異なる二種類の石炭に対し、既報<sup>16)</sup>と同様に乾燥させた後、80°Cまでの自己発熱による昇温挙動をR70法によって解析し、酸化時に発生するガス分析を行った。さらに、回収した酸化炭について、核磁気共鳴(NMR)法を用いて化学構造解析を行い、化学構造変化に基づいて二種類の石炭の酸化反応機構の差異を検討した<sup>17)</sup>。

## 2. 実験

### 2.1 試料調製および石炭の自然発熱性評価

石炭XおよびYを粒径212μm以下に全量粉碎後、速やかに石炭試料約180gをR70試験<sup>18)</sup>装置の試料容器に充填した。石炭に吸着した水を取り除くために、107°Cの窒素雰囲気下で24時間乾燥させた後、試料温度が40°Cに到達し安定するまで保持した。その後、供給ガスを100%窒素から100%酸素に切り替えることで石炭を酸化させ、流通ガスの温度を石炭温度に追従させるように操作した。石炭の自己発熱により100°Cまで昇温する過程を評価した。なお、実際には到達温度の異なる試験を複数回実施することで、各酸化温度の石炭を調製した。このときの窒素および酸素ガス供給速度はいずれも50ml/minとした。R70試験装置の概略を図1<sup>17)</sup>に示す。試料容器を通過後のガスについて、Agilent社製Agilent490マイクロGCにより、COおよびCO<sub>2</sub>を定量した。R70試験前後の石炭XおよびYの性状

値を表1<sup>17)</sup>に示す。

### 2.2 固体NMR測定

酸化前の石炭試料、および、R70試験により60°C、70°C、80°C、100°Cの各温度に到達した試料のNMR測定<sup>21)</sup>を行った。固体<sup>13</sup>C MAS NMR測定(MAS: Magic angle spinning)は、静磁場強度11.75T、Agilent製INOVA500分光計を用いて行った。測定には、90°～180°からなるSpin-Echo法のパルスシーケンスを用い、MAS回転数は20kHz、90°パルス幅は3.2μs、パルス繰り返し時間は100sに設定し、積算回数は4096回とした。

固体<sup>1</sup>H MAS NMR測定では、静磁場強度18.8T、Bruker製ASCEND800分光計、0.7mmφ用二重共鳴プローブを用いた。測定には、プローブ部材由来の<sup>1</sup>Hシグナルを十分に低減するため、パルスシーケンスはDepth法<sup>21)</sup>を用いた。MAS回転数は100kHz、90°パルス幅は1.3μs、パルス繰り

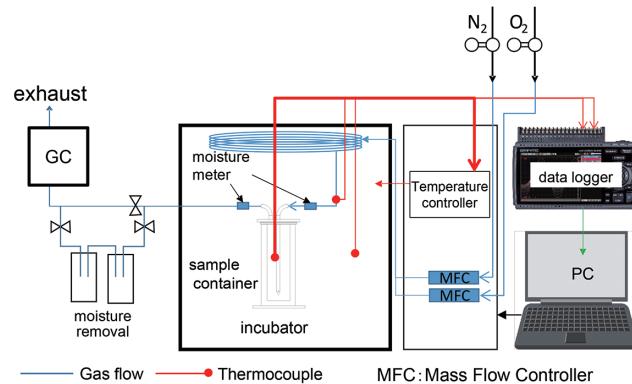


図1 酸化炭調製に用いたR70試験の概要図  
Schematic explanation of the R70 apparatus for coal oxidation evaluation

表1 石炭X、石炭X、および、R70で調製された酸化後の石炭X、石炭Yの工業分析値および元素分析値(d.b.; dry base)

Proximate and ultimate analysis (d.b.; dry base) of original coal X, original coal Y, oxidized coal X, and oxidized coal Y treated at various temperatures using the R70 apparatus.

Coal	Proximate analysis (d.b. mass%)			Ultimate analysis (d.b. mass%)		
	Water	Ash	V.M.	C	H	Odir
X	Original	8.1	6.2	41.6	69.0	4.8
	Dry	1.3	5.6	42.1	70.6	4.6
	Oxidized at 60°C	2.6	5.5	42.3	71.9	4.6
	Oxidized at 70°C	2.3	5.7	41.6	71.2	4.5
	Oxidized at 80°C	4.6	4.5	49.9	72.2	4.6
	Oxidized at 100°C	2.8	5.7	42.0	70.0	4.8
Y	Original	19.9	2.0	49.7	69.0	4.6
	Dry	0.9	2.2	47.7	68.9	4.5
	Oxidized at 60°C	2.9	1.9	47.1	69.2	4.7
	Oxidized at 70°C	3.4	1.9	47.4	69.6	4.5
	Oxidized at 80°C	4.0	2.3	48.6	68.0	4.5
	Oxidized at 100°C	2.7	1.9	48.0	68.1	4.9

V.M.: Volatile matter, Odir: Oxygen concentration directly measured

返し時間は5sに設定し、積算回数は3200回とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 石炭の自然発熱性評価

R70試験により得られた石炭XおよびYの昇温曲線を図2<sup>17)</sup>に示す。その結果、40°Cから80°Cに温度が上昇するまでに要した時間は、石炭XおよびYにおいて、それぞれ約13時間および約4時間であり、昇温速度はそれぞれ3.1°C/hおよび10°C/hであった。すなわち、工業分析および元素分析から、水分量が多く酸素含有量が多い石炭Yの方が石炭Xより自然発熱性が高いことが分かった。また、両方の石炭とも、試験開始直後に急激に温度上昇した後、昇温速度が低下し一定になり、その後、60°C付近から昇温速度が増大した。これらの温度域付近において、酸化反応の機構が変化した可能性が考えられる。

#### 3.2 自然発熱時に発生したCO, CO<sub>2</sub>ガス分析

石炭XおよびYのR70試験時に観測されたH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, COガスの総量を図3(a), (b)<sup>17)</sup>に示す。自然発熱性が高い石炭Yよりも石炭Xの方が発生したH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, COガスの総量が多かった。この理由は、石炭Yよりも石炭Xの方が80°Cに到達するまでに要する時間が長く、反応時間が長くなったためと考えられる。ここで例えば、80°Cでは、石炭XおよびYのH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, COのガスの発生モル比率はそれぞれ、1:7:3および1:9:6であった。一方、Wangら<sup>15)</sup>によると、亜瀝青炭を用いて低温酸化(60~90°C)させた場合、H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, COのガスの発生モル比率は21:3:1であり、本研究と比較し水の生成量が多い。これは、炭種および温度域の違い以外に、R70装置内の石炭量が約180gと多く、かつ積層状態になっているため、反応器下部で蒸発した水分が、若干温度が低い上部の石炭に再吸着した

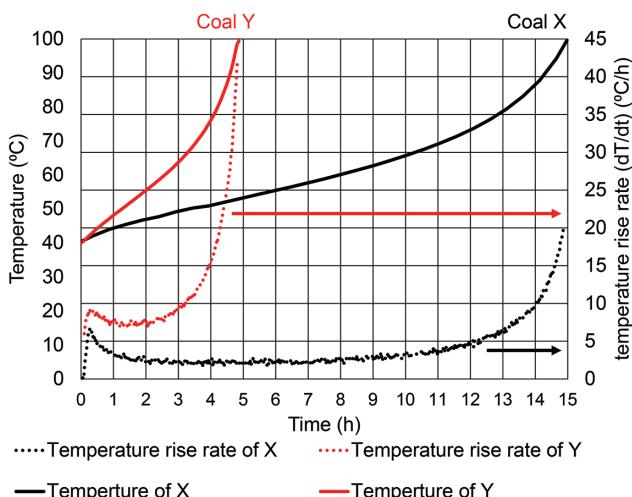


図2 R70法により得られた石炭Xおよび石炭Yの自己発熱曲線

Adiabatic self-heating curves of coal X and Y obtained by R70

可能性が考えられる。特に、本研究において、石炭Xよりも石炭Yの方が水の検出量が少なかった理由は、石炭Xよりも石炭Yの方が、酸素濃度が高いことから酸素官能基が多く、水素結合による水の吸着が優位であったためと考えられる。なお、R70試験出口のO<sub>2</sub>ガス濃度は石炭の酸化温度によらず約98%であり、酸化温度の違いによる酸素消費速度の差異は検出できなかった。これは、石炭の酸化反応による酸素消費速度より、R70試験における酸素供給速度の方がはるかに大きかったためと考えられる。

次に、炭種ごとのガス生成速度を図4<sup>17)</sup>に示し、ガス種ごとのガス生成速度を図5<sup>17)</sup>に示す。CO発生速度は、反応初期において急激に増加した後、一度減少し、さらに温度が上昇し50~60°Cになるとゆっくりと増加した。CO<sub>2</sub>発生速度およびH<sub>2</sub>O発生速度は、温度に対して単調に増加した。ただし、ほとんどの温度域におけるCO<sub>2</sub>発生速度およびCO発生速度は、石炭Xより石炭Yの方が大きかった。この理由は、石炭Yの方が石炭Xより酸化の進行速度が速いためであり、CO<sub>2</sub>ガスやCOガスが酸化反応によって生成することを示した過去知見<sup>19)</sup>を支持する結果である。

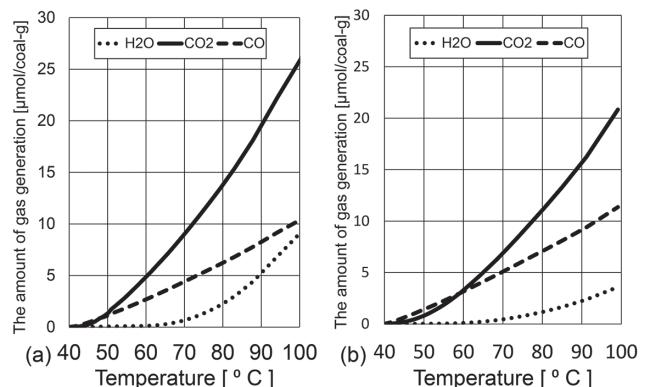


図3 酸化過程で発生した(a)石炭Xおよび(b)石炭Yのガス種の量

The amount of gas generated from (a) coal X and (b) coal Y during oxidization

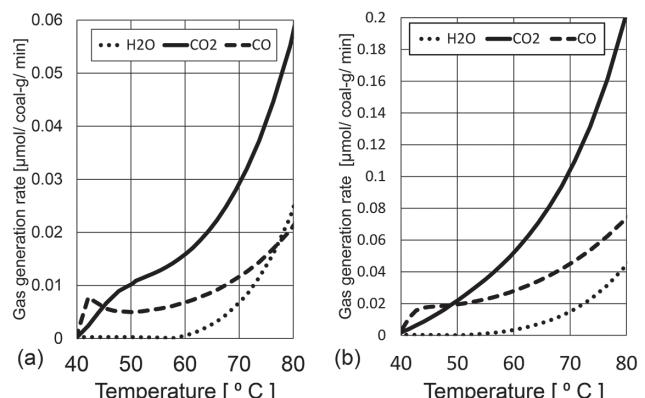


図4 酸化過程における(a)石炭Xおよび(b)石炭Yの単位時間当たりのガス発生量

Gas generation rate of (a) coal X and (b) coal Y during oxidization

本試験では、自己発熱によって石炭が昇温するため、昇温速度の増大によりさらに酸化反応速度も加速化されると考えられる。ここで、各炭種のCOとCO<sub>2</sub>の発生速度の比率を図6に示す。温度の上昇に伴ってCO/CO<sub>2</sub>発生速度比は炭種に依存した一定の値(X:0.33, Y:0.44)にそれぞれ漸近した。この傾向は、ある瀝青炭に対しCO/CO<sub>2</sub>値が一定値に漸近した既往の研究<sup>15)</sup>と同様の結果であった。酸化反応初期では、①石炭が元来持つ酸素官能基の分解反応が主に進行する一方で、酸化反応中期では①に加えて②酸化によって生成した酸素官能基の分解反応も同時に進行し、酸化反応後期では②が主に進行したことを示唆する結果であると考えられる。また、H<sub>2</sub>Oはどちらの石炭でも約60°Cから発生し始めた。このように、温度に対するガス発生速度の傾向は石炭の種類によらず同一であった。水の発生をガスとして検出可能になった温度と、図2<sup>17)</sup>に示す昇温速度が急激に上昇し始めた温度が近いため、水の生成反応が発熱に寄与している、もしくは、60°C付近で酸化反応が急激に進行し発熱した結果、水の生成速度が加速しガスとして放出された可能性が考えられる。H<sub>2</sub>O発生速度については、50~70°Cまでは石炭Yの方が優位であったが、70°C以上では石炭Xの方が優位であった。石炭Xより石炭Y

の方が、酸素官能基が多く、水素結合によって高温においても水を保持できたためと考えられる。従って、石炭の自然発熱を予測・評価するには水の生成開始時間・量を把握する必要があると考えられる。

### 3.3 酸化炭の構造解析

自然発熱による化学構造変化を明らかにするために、R70試験後に回収された石炭の<sup>13</sup>C MAS NMRスペクトル測定を実施した。石炭XおよびYの<sup>13</sup>C MAS NMRスペクトルを図7(a), (b)<sup>17)</sup>に示す。乾燥前の石炭を“original”，乾燥後の石炭を“dry”，R70試験を実施し石炭の自己発熱により内部温度が60, 70, 80, 100°Cに到達した時点で酸素供給を停止し回収した石炭をそれぞれ“60°C”, “70°C”, “80°C”, “100°C”と記載した。

既往の文献<sup>22)</sup>に従い、<sup>13</sup>C MAS NMRスペクトルから石炭XおよびYの各官能基を定量し、図8(a), (b)<sup>17)</sup>に棒グラフとして示す。このとき、<sup>13</sup>C MAS NMRスペクトルの化学シフトの石炭構造への帰属は表2<sup>17)</sup>の通りとした。

その結果、石炭Xでは自然発熱の進行に伴いアルデヒド基もしくはケトン基の存在量が増加する傾向にあることが分かった。さらに、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素の存在量が酸化の進行に伴い減少する傾向にあることが分かった。ここで、特にR70試験前後(R70試験前の乾燥状態の石炭Xと、R70試験において80°Cに到達した時点で回収した石炭Xを比較)における石炭Xの構造変化を図9(a)<sup>17)</sup>に示す。構造変化率(Δ)の算出方法は下記の通りであり、自然発熱前石炭の全体の官能基量に対する変化割合として、式(1)により定義される。

$$\Delta(\%) = 100 \times ((\text{R70試験後の各官能基量}) - (\text{R70試験前の各官能基量})) / (\text{R70試験前の各官能基量の合計}) \quad (1)$$

その結果、80°Cまでの自然発熱によって石炭Xにはアルデヒド基もしくはケトン基が石炭1g当たりに対し0.6mmol(0.6mmol/g-coal)生成したことが分かった。これは自然発

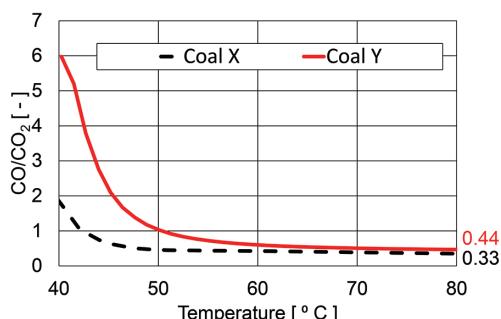


図6 石炭Xおよび石炭Yの酸化過程において生成するCO/CO<sub>2</sub>の比率  
CO/CO<sub>2</sub> ratio generated from coal X and Y during oxidation

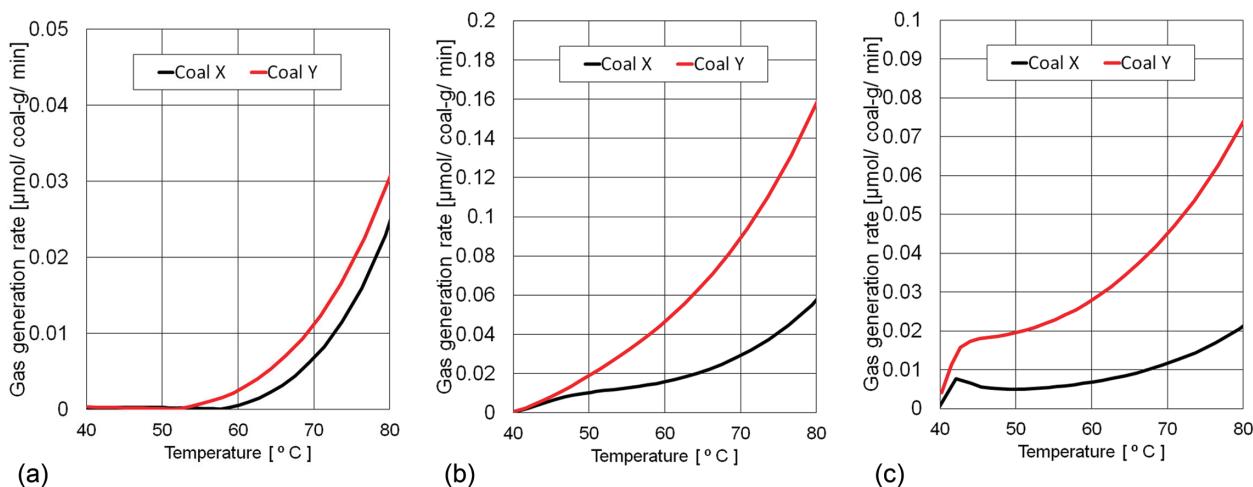


図5 酸化過程における(a)H<sub>2</sub>O, (b)CO<sub>2</sub>および(c)COの単位時間当たりのガス発生量  
Gas generation rate of (a)H<sub>2</sub>O, (b)CO<sub>2</sub>, and (c)CO during oxidation

熱前石炭の全体の官能基量に対し  $\Delta=+1.0\%$  に相当する変化割合であった。さらに、カルボキシル基についても 0.3 mmol/g-coal 生成 ( $\Delta=+0.5\%$  に相当) したことが分かった。一方、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素は、80°Cまでの自然発熱によって 0.86 mmol/g-coal 減少 ( $\Delta=-1.5\%$ ) したことが分かった。これは、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素が真に減少したのではなく、以下の理由により観測困難

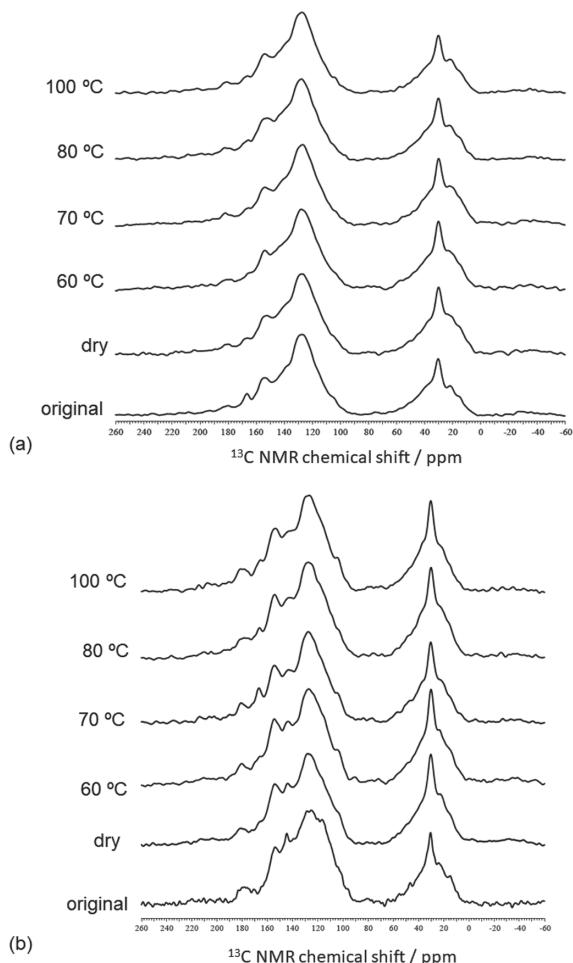


図 7 (a) 石炭 X および (b) 石炭 Y の  $^{13}\text{C}$  MAS NMR スペクトル  
 $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra of (a) coal X and (b) coal Y

となったためと推定している。既往文献<sup>23)</sup>によると、ラジカルが存在する場合、その周辺に存在する核種由来のスペクトルが得られないことが明らかになっている。石炭の酸化反応では炭素ラジカルや酸素ラジカルが生成するため、生成したラジカル付近に存在する炭素由来の NMR シグナルは失われ、その結果、スペクトル強度が低下すると考えられる。従って、本実験では、スペクトル強度が減少した水素が結合した芳香族炭素もしくは芳香環内部の炭素付近に、新たなラジカルが生成したことが強く示唆される。

以上の解析結果に基づき、乾燥した石炭 X の自然発熱機構を推定した。その反応機構を図 10 (a)<sup>17)</sup> および (b)<sup>17)</sup> に示す。まず、従来知見でも指摘されていたアルデヒド基もしくはケトン基の生成反応、さらに、カルボキシル基の生成反応 (a')<sup>17)</sup> が進行したと考えられる。このとき、雰囲気の酸素が結合した石炭の炭素は、脂肪族炭素と考えられている。また、アルデヒド基もしくはケトン基の生成量が最も多く、かつ、反応熱も大きいと予想されるため、80°Cまでの昇温にはこの酸化反応熱が使用されたと考えられる。さらに、水素が結合した芳香族炭素もしくは芳香環内部炭素のスペクトル強度減少より、ラジカル生成が強く示唆される。このラジカルは芳香族炭素ラジカルであると考えられるため、図 10 (b)<sup>17)</sup> に示す従来知見には無い芳香族炭素の酸化反応が生じた可能性がある。

表 2  $^{13}\text{C}$  MAS NMR スペクトルから算出された石炭 X および石炭 Y の化学構造の存在比

Chemical structural ratio of original coal X and Y calculated by  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra

Chemical shift (ppm)	Functional groups	Coal X	Coal Y
185 – 240	Aldehyde and Ketone groups	2.2	3.7
165 – 185	Carboxyl group	4.5	7.7
150 – 165	Aromatic O group	9.8	12.0
135 – 150	Aromatic C group	15.0	13.0
90 – 135	Aromatic H group	39.0	36.0
50 – 90	Aliphatic O group	2.8	4.5
22 – 50	Methylene and Methine groups	20.0	19.0
0 – 22	Methyl group	6.8	5.6

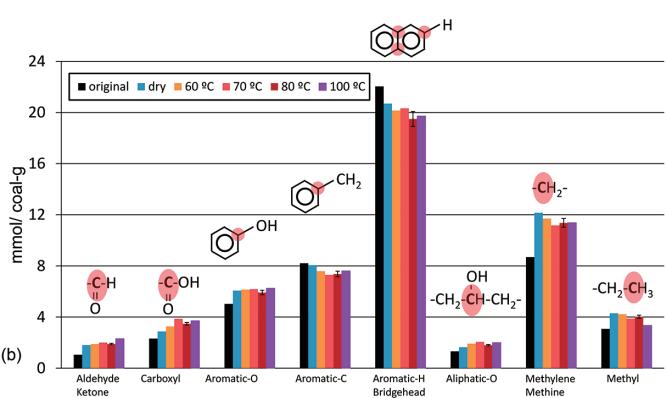
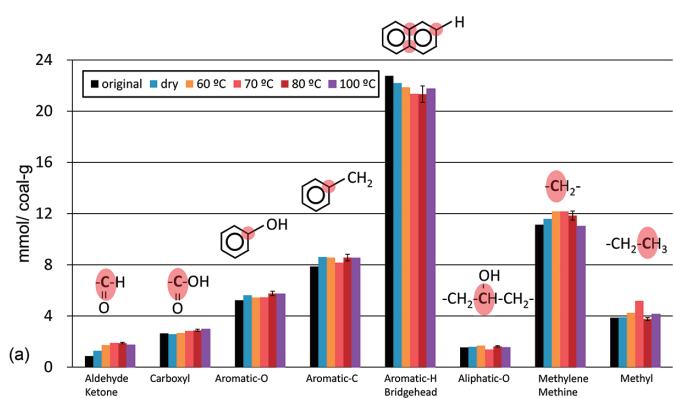


図 8  $^{13}\text{C}$  MAS NMR スペクトルから得られた (a) 石炭 X および (b) 石炭 Y の化学構造変化の定量値  
Quantitative value of chemical structures of (a) coal X and (b) coal Y calculated by  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra

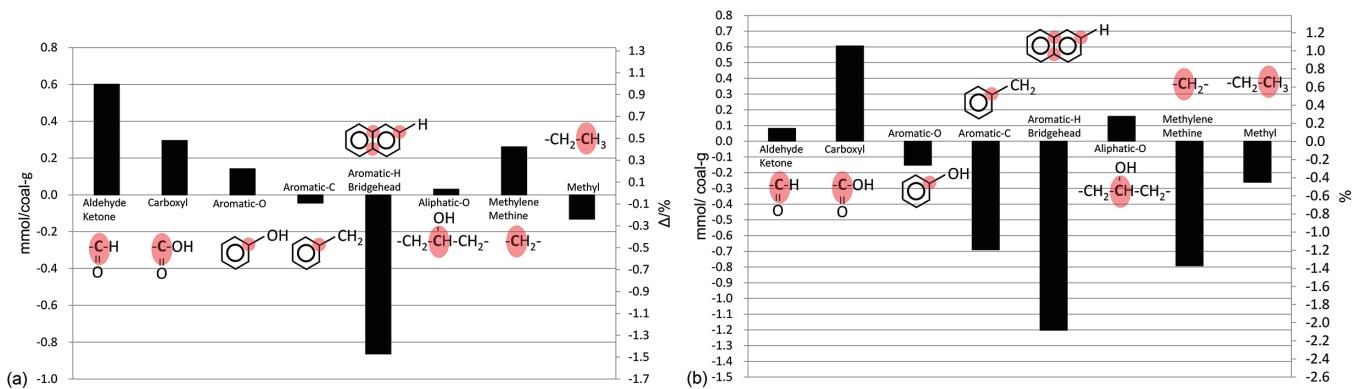


図9  $^{13}\text{C}$  MAS NMRスペクトルから得られた80°Cで酸化された(a)石炭Xおよび(b)石炭Yの化学構造変化の定量値  
Quantitative value of chemical structures of oxidized (a) coal X and (b) coal Y calculated by  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra at 80°C

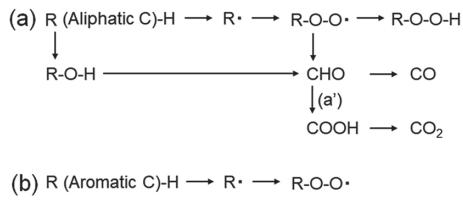


図10 乾燥炭の酸化反応機構の推定式  
Estimated oxidation reaction of dry coal

石炭Xと同様に、未酸化およびR70試験後に回収した石炭Yの $^{13}\text{C}$  MAS NMRスペクトルを図7(b)<sup>17</sup>に示す。また、このときの各官能基を定量し、図8(b)<sup>17</sup>に示す。この結果から、自然発熱の進行に伴いカルボキシル基の存在量が増加する傾向にあることが分かった。さらに、炭素が結合した芳香族炭素、および、脂肪族炭素のうちメチレン基、および、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素の存在量が酸化の進行に伴い減少する傾向にあることが分かった。

ここで、特にR70試験前後(R70試験前の乾燥状態の石炭Yと、R70試験において80°Cに到達した時点で回収した石炭Yを比較)における石炭Yの構造変化量およびその変化率( $\Delta$ )を図9(b)<sup>17</sup>に示す。その結果、80°Cまでの自然発熱(酸化)によって石炭Yにはカルボキシル基が0.61 mmol/g-coal ( $\Delta=+1.2\%$ )増加したことが分かった。石炭Yでは石炭Xよりカルボキシル基が多く生成していることから、図10(a')<sup>17</sup>に示すアルデヒド基を経由してカルボキシル基が生成する酸化反応がより進行したと考えられる。一方、炭素が結合した芳香族炭素、および、脂肪族炭素のうちメチレン基、および、芳香族炭素のうち水素が結合した炭素もしくは芳香環内部の炭素は、80°Cまでの自然発熱(酸化)によってそれぞれ、0.69 mmol/g-coal 減少 ( $\Delta=-1.2\%$ )、0.79 mmol/g-coal 減少 ( $\Delta=-1.4\%$ )、1.2 mmol/g-coal 減少 ( $\Delta=-2.1\%$ に相当)したことが分かった。このように、石炭Yの $^{13}\text{C}$  MAS NMRスペクトルにおいて、水素が結合した芳香族炭素に相当する領域のスペクトル強度が減少した理由は、石炭X同様、ラジカル生成に因ると考えられる。一方、炭素が結合した芳香族炭素、および、脂肪族炭素の

うちメチレン基の減少は、ラジカルの安定性を考慮すると、ラジカル生成だけでなく、これらの炭素の位置に酸素官能基が生成した可能性がある。

また、自然発熱試験前後の石炭XおよびYの $^1\text{H}$  MAS NMRスペクトルを図11(a)<sup>17</sup>および(b)<sup>17</sup>に示す。温度による $^1\text{H}$  MAS NMRスペクトルの顕著な変化は観測されなかつた。また、4.8 ppm付近に観測されるはずの自由水由来のシグナルは、いずれの温度域においても観測されなかつた。表1<sup>17</sup>に示す各試料の元素分析値および工業分析値から、80°Cまでの酸化では、温度上昇に伴って水分が増加したことが分かった。これは、酸化反応に伴う新たな水の生成、もしくは、試料取り扱い時に大気中の水分を吸着した可能性が考えられる。ただし、100°Cでの水分は80°Cに比べて低下しており、これは、生成した一部の水分が蒸発して失われた可能性を示唆している。いずれにしても、石炭XおよびYの自然発熱後には2.0~4.6%および2.9~4.0%の水分が含有されているにもかかわらず、 $^1\text{H}$  MAS NMRスペクトルでは自由水由来のピークは未観測であつた。従って、自然発熱で生じた水は、石炭表面と相互作用し分子運動が制約されている水(吸着水)として存在していたと考えられる。このことから、ガス分析で検出された気相の水以外に、石炭に吸着した水が存在することが分かつた。

以上の解析結果に基づき推定された、乾燥炭の自然発熱機構は図10<sup>17</sup>に示す通りである。石炭Xでの酸化反応はアルデヒド基生成が支配的であったのに対し、石炭Yではさらに進行し、図10(a')<sup>17</sup>に示すカルボキシル基生成が支配的になったと考えられる。酸化反応によって生成するカルボキシル基はアルデヒド基を経由して生成することを考えると、生成したカルボキシル基と同量以上のアルデヒド基が生成しており、その分の発熱も発生したと考えられる。従って、乾燥状態の石炭XとYの自然発熱機構の主な違いの一つは、酸化反応によって生成したアルデヒド基の酸化反応性(反応の速度もしくは有無)にあることが分かつた。

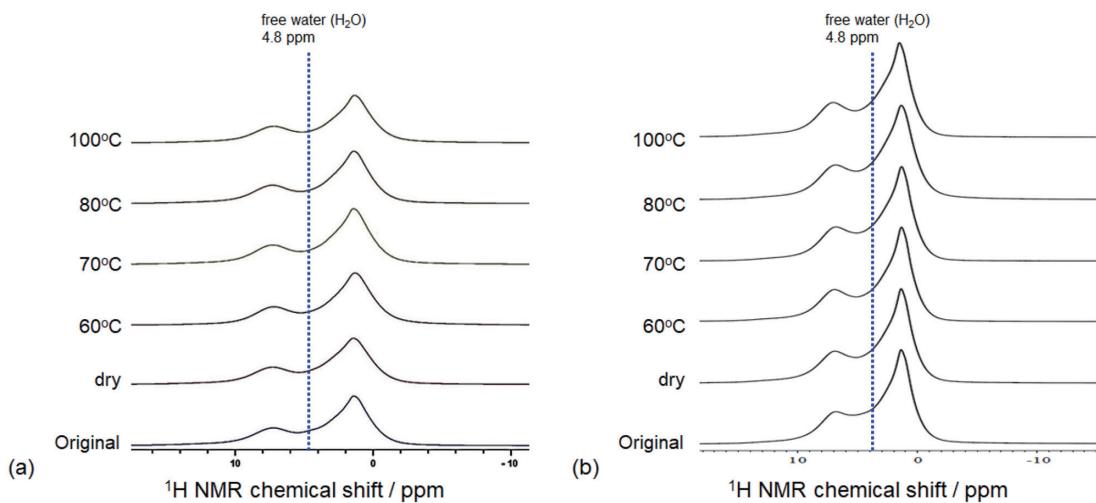


図11 石炭XおよびYの<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトル  
<sup>1</sup>H MAS NMR spectra of (a) coal X and (b) coal Y

表3 石炭Xおよび石炭Yの平均分子構造パラメータ  
Average of chemical structural parameters for coal X and coal Y

Coal	Number of aromatic carbons	Side chain length*	Number of side chains	Bridged chain length**	Ratio of aldehyde and ketone carbon	Ratio of carboxylic carbon
X	11.5	2.8	1.2	3.3	2.2	4.5
Y	8.0	2.9	1.0	2.3	3.5	7.7

\*Side chain length: The number of an aliphatic side chain carbon, \*\*Bridged chain length: The number of an aliphatic bridging chain carbon

### 3.4 原炭の構造解析

石炭の自然酸化反応は、石炭と酸素との化学反応である。従って、酸化前の石炭の分子構造が自然発熱性に大きく寄与すると考えられる。そこで、酸化前の石炭の分子構造解析を試みた。石炭XおよびYの平均的な分子構造を把握するため、<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトル、<sup>13</sup>C MAS NMRスペクトルおよび元素分析値から、既報<sup>24, 25)</sup>に従い表3<sup>17)</sup>に示す芳香環の発達度合いや脂肪族側鎖長・本数などの分子構造パラメータを算出した。また、これらのパラメータを満たす平均分子構造モデルを構築し、図12<sup>17)</sup>に示した。その結果、従来、酸化反応との関係が指摘されてきた脂肪族側鎖に関する構造パラメータに関しては、平均的な側鎖長および側鎖本数ともに、石炭Xと石炭Yで大きな差異はなかった。

そこで、脂肪族炭素以外の分子構造の差異が自然発熱性に関与する可能性を考えて、検討を行った。その結果、石炭Xの芳香族炭素数は11.5個であり、芳香環2-3環分であるのに対し、石炭Yの芳香族炭素数は8個で芳香環1-2環分であり、石炭Yは石炭Xより平均的な芳香環数が約1個小さいことが分かった。芳香環数が小さいほど共鳴安定化効果は低下しラジカルは不安定になり、反応性が高くなる<sup>26)</sup>。この芳香族炭素ラジカルが雰囲気酸素と直接反応する反応(図10(b))が起きる場合、芳香環数が小さい石炭Yの方がこの反応性が進行しやすくなると考えられる。従って、石炭Yでは、従来知見には無い芳香族炭素が関与す

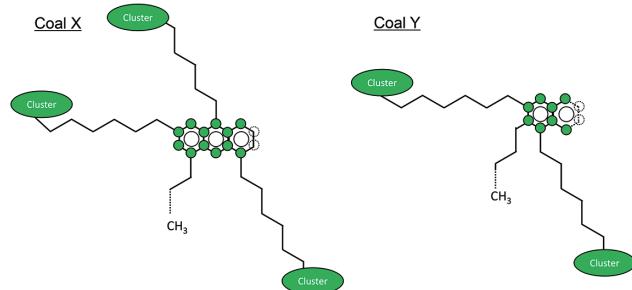


図12 石炭Xおよび石炭Yの平均分子構造  
Estimated average chemical structure of coal X and Y

る酸化反応がより多く生じたと考えられる。ただし、芳香族炭素ラジカルが反応した結果として、アルデヒド基やカルボキシル基のような酸素官能基が生成したか否かは不明であり、この芳香族炭素ラジカルが最終的に到達する安定構造については、今後も検討が必要である。

## 4. 結 言

石炭の自然発熱リスクを管理する上で重要な80°C以下の酸化反応機構解明に向けて、二種類の乾燥石炭XおよびYを用いて、R70試験による昇温挙動把握、発生ガスの定量分析、さらに酸化炭の固体NMRによる化学構造解析を実施した。その結果、昇温速度に関しては、石炭Yが石炭Xより顕著に大きく、さらに両石炭とも約60°C付近から急激に温度上昇することが分かった。

また、発生ガス分析より、全温度域においてCO<sub>2</sub>および

CO 発生速度は、石炭 X より石炭 Y の方が大きいものの、同じ到達温度で比較すると発生総量はほぼ同等であることが分かった。また、酸化炭の化学分析結果より、石炭 X より石炭 Y への吸着水の量が多いことが示唆され、<sup>1</sup>H MAS NMR 分析からも吸着水が主成分であることが支持された。

さらに、<sup>13</sup>C MAS NMR を用いた炭素構造解析から、両石炭の酸化によってアルデヒド基およびカルボキシル基が生成し、特に石炭 Y ではアルデヒド基からカルボキシル基の生成反応が加速されることが示唆された。また、従来知見とは異なり、芳香族炭素が酸化反応に寄与した可能性が新たに示された。

酸化前の石炭 X および石炭 Y の平均分子構造解析の結果、主な違いは芳香環数にあったことから、芳香族炭素ラジカルの安定性に差異を生じ、これが自然発熱性の違いをもたらした可能性がある。実際に、石炭の電子スピン共鳴(ESR)法により、石炭に多くのラジカルが存在することや、加熱や酸素との反応によってラジカルの量が変化する報告がある<sup>27-29</sup>。今後、ESR 法などで酸化炭のラジカル種・量を明らかにすることにより、石炭の低温酸化反応をより詳細に解明できると考えられる。

## 謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業 (JPNP16003) によって得られたものです。

## 参考文献

- Miyagawa, I., Yamada, Y., Inaba, J.: Nenryokyokaishi. 8, 776 (1929), <https://doi.org/10.3775/jie.8.776>
- Kimoto, M., Ashizawa, M.: Proceedings of the Annual Conference of The Japan Institute of Energy. 18, 226 (2009), [https://doi.org/10.20550/jietaikaiyoushi.18.0\\_226](https://doi.org/10.20550/jietaikaiyoushi.18.0_226)
- Davis, J. D., Byrne, J. F.: Ind. Eng. Chem. 17, 125 (1925)
- Liotta, R., Brons, G.: J. Isaacs, Fuel. 62, 781 (1983), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90028-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90028-5)
- Kelemen, S. R., Freund, H.: Energy Fuels. 3, 498 (1989), <https://doi.org/10.1021/ef00016a013>
- Miyakoshi, H., Isobe, T., Otsuka, K.: Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan. 100 (1158), 643 (1984) (in Japanese)
- Gethner, J. S.: Fuel. 64, 1443 (1985), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90348-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90348-5)
- Swann, P. D., Evans, D. G.: Fuel. 58, 276 (1979), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90136-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90136-4)
- Issacs, J. J., Liotta, R. J.: Energy Fuels. 1, 349 (1987), <https://doi.org/10.1021/ef00004a007>
- Kelemen, S. R., Freund, H.: Energy Fuels. 4, 165 (1990), <https://doi.org/10.1021/ef00020a007>
- Wang, D., Xin, H., Qi, X., Dou, G., Qi, G., Ma, L.: Combustion and Flame. 163, 447 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.10.019>
- Miura, K., Ohgaki, H., Sato, N., Matsumoto, M.: Energy Fuels. 31, 11669 (2017), <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01817>
- Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M.: Progress in Energy and Combustion Sciences. 29, 487 (1983)
- Fujitsuka, H., Ashida, R., Kawase, M., Miura, K.: Energy Fuels. 28, 2402 (2014), <https://doi.org/10.1021/ef402484u>
- Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M.: Energy Fuels. 16, 586 (2002), <https://doi.org/10.1021/ef010152v>
- Clemens, A. H., Matheson, T. W., Rogers, D. E.: Fuels. 70, 215 (1991), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90155-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90155-4)
- Hata, Y., Takahashi, T., Sakuragi, K., Yamaguchi, A., Saito, K., Norinaga, K.: Tetsu-to-Hagané. 108, 693 (2022) (in Japanese), <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2022-010>
- Beamish, B. B., Barakat, M. A., St George, J. D.: Thermochimica Acta. 362, 79 (2000), [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00588-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00588-8)
- Uchida, M., Kanehashi, K., Uebo, K., Nomura, S., Saito, K., Fujioka, Y., Okazaki, J., Takarada, T.: Tetsu-to-Hagané. 104, 401 (2018) (in Japanese), <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2017-090>
- Ota, H., Takarada, T.: ISIJ International. 36, 776 (2003), <https://doi.org/10.1252/jcej.36.776>
- Cory, D. G., Ritchey, W. M.: Journal of Magnetic Resonance. 80, 128 (1998)
- Yoshida, T., Nakata, Y., Yoshida, R., Ueda, S., Kanda, N., Maekawa, Y.: Fuel. 61, 824 (1982), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90309-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90309-X)
- Muntean, J. V., Stock, L. M., Botto, R. E.: Energy & Fuels. 2, 108 (1988), <https://doi.org/10.1021/ef00007a017>
- Solum, M. S., Pugmire, R. J., Grant, D. M.: Energy & Fuels. 3, 187 (1989), <https://doi.org/10.1021/ef00014a012>
- Solum, M. S., Sarofim, A. F., Pugmire, R. J., Fletcher, T. H., Zhang, H.: Energy & Fuels. 15, 961 (2001), <https://doi.org/10.1021/ef0100294>
- Waters, W. A.: Chemistry of Free Radicals. Oxford University Press, London, 1948
- Dack, S. W., Malcolm, D. H., Smith, T. D., Pilbrow, J. R.: Fuel. 62, 1510 (1983), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90123-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90123-0)
- Dack, S. W., Malcolm, D. H., Smith, T. D., Pilbrow, J. R.: Fuel. 63, 39 (1984), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90252-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90252-7)
- Carr, R. M., Kumagi, H., Peake, B. M., Robinson, B. H., Clemens, A. H., Matheson, T. W.: Fuel. 74, 389 (1995), [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)93472-P](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)93472-P)



畠 友輝 Yuki HATA  
先端技術研究所 解析科学研究部  
主幹研究員 博士(工学)  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



高橋貴文 Takafumi TAKAHASHI  
先端技術研究所 環境基盤研究部  
主席研究員 Ph. D



櫻木 潔 Kiyoshi SAKURAGI  
一般財團法人電力中央研究所  
エネルギー・トランスマーケティング研究本部  
エネルギー化学研究部門 上席研究員  
博士(農学)



山口哲正 Akimasa YAMAGUCHI  
一般財團法人電力中央研究所  
エネルギー・トランスマーケティング研究本部  
プラントシステム研究部門  
研究推進マネージャー 副研究参事  
博士(工学)



斎藤公児 Koji SAITO  
日鉄テクノロジー(株)  
シニアフェロー 博士(理学)



則永行庸 Koyo NORINAGA  
国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学  
未来社会創造機構 脱炭素創造センター  
センター長  
大学院工学系研究科 化学システム工学科専攻  
教授 博士(工学)